

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **07-070255**

(43)Date of publication of application : **14.03.1995**

(51)Int.Cl.

C08F265/06

C08L 51/00

C08L 59/00

(21)Application number : **06-155637**

(71)Applicant : **TAKEDA CHEM IND LTD**

(22)Date of filing : **07.07.1994**

(72)Inventor : **SASAKI ICHIRO
TERAOKA TAKAO
OSHIMA JUNJI**

(30)Priority

Priority number : **05170697
05170715**

Priority date : **09.07.1993
09.07.1993**

Priority country : **JP**

JP

(54) CORE-SHELL POLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a polyacetal resin molding having a surface excellent in matte visual appearance free from pockmarks without reducing the mechanical properties, electrical properties, etc., of the polyacetal resin.

CONSTITUTION: A core-shell polymer, composed of an alkyl acrylate-based rubbery core part and a methyl methacrylate-based glass-state shell part, and a polyacetal resin composition prepared by blending the core-shell polymer with polyacetal resin are obtained. This core-shell polymer is characteristically synthesized by controlling the polymerization of the shell part so that the conversion of the monomer to the polymer may be $\leq 80\%$ at a point of time when addition of the monomer is completed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

*** NOTICES ***

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The core shell polymer which consists of the alkyl acrylate system rubber-like core section and the methyl methacrylate system vitrified shell section, and is characterized by the invert ratio to the polymer at the time of monomer addition termination being 80% or less at the time of the polymerization of the shell section.

[Claim 2] The core shell polymer according to claim 1 whose alkyl acrylate system rubber-like core section is the copolymer of the monomer in which the polymer of the alkyl acrylate whose carbon numbers of an alkyl group are 2-8 or this alkyl acrylate and this, and copolymerization are possible.

[Claim 3] The core shell polymer according to claim 1 whose methyl methacrylate system vitrified shell section is the copolymer of the monomer in which the polymer of methyl methacrylate or this methyl methacrylate and this, and copolymerization are possible.

[Claim 4] The core shell polymer according to claim 1 which contains a cross linking agent and a graft-ized agent in the core section.

[Claim 5] The core shell polymer according to claim 1 whose glass transition temperature of the shell section the glass transition temperature of the core section is -30 degrees C or less, and is 60 degrees C or more.

[Claim 6] The core shell polymer according to claim 1 whose weight of the core section is 40 - 70 % of the weight to the whole core shell polymer.

[Claim 7] The manufacture approach of the core shell polymer which forms the alkyl acrylate system rubber-like core section and the methyl methacrylate system vitrified shell section according to an emulsion polymerization, and is characterized by the invert ratio to the polymer at the time of monomer addition termination being 80% or less at the time of the polymerization of the shell section.

[Claim 8] The manufacture approach of the core shell polymer according to claim 7 using an azo system initiator and the Nonion nature surfactant.

[Claim 9] The polyacetal resin constituent containing a core shell polymer according to claim 1.

[Claim 10] It is the polyacetal resin constituent of 1 - 20 weight ***** claim 9 publication about a core shell polymer according to claim 1.

[Claim 11] The polyacetal resin moldings which comes to fabricate a resin constituent according to claim 9.

[Translation done.]

BEST AVAILABLE COPY

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention does not have a surface pit crater, and relates to the core shell polymer to which surface gloss can be reduced effectively, its manufacture approach, and the polyacetal resin constituent which comes to carry out kneading combination of it.

[0002]

[Description of the Prior Art] Polyacetal resin is used in the field recently very extensive as engineering plastics excellent in the rate of high elasticity, the mechanical physical properties characterized by *****, electric physical properties, chemical resistance, thermal resistance, etc. In the application of the interior parts of the inside of these fields, for example, an automobile, a lusterless appearance with little gloss is required for the purpose of taking out control of the stimulus to the eye by reflection of light, or a high-class feeling etc. However, polyacetal resin cannot take harmony with other lusterless ingredients in the product which compounded various resin ingredients especially since surface gloss was good compared with other common resin ingredients, but the use about what thinks a surface appearance as important is restricted in many cases. In order to solve such a problem, the approach of adding a calcium carbonate, talc, etc. to polyacetal resin conventionally is learned, and it has improved that artificers reduce the gloss of a polyacetal resin moldings by adding the core shell polymer which has an oxygenated polar group in the shell section to polyacetal resin etc. (JP,5-271361,A).

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, by the former approach, in order to acquire the lusterless effectiveness demanded, it is necessary to blend a calcium carbonate, talc, etc. so much, and, now, there is an inclination for other mechanical physical properties, especially shock resistance to fall. Moreover, by the latter approach, sufficient lusterless effectiveness has the trouble that some impressions are scattered all over the mold-goods front face of a certain thing (a pit crater is seen).

[0004]

[Means for Solving the Problem] this invention persons come to complete this invention, as a result of repeating research wholeheartedly that the polyacetal resin constituent which gives the lusterless appearance which does not have a pit crater on the surface of mold goods should be developed, without spoiling the original property which polyacetal resin has. That is, this invention consists of the alkyl acrylate system rubber-like core section and the methyl methacrylate system vitrified shell section, and the core shell polymer characterized by the invert ratio to the polymer at the time of monomer addition termination being 80% or less at the time of the polymerization of the shell section, its manufacture approach, and the polyacetal resin constituent which gives the lusterless appearance which does not have a pit crater in the front face of the mold goods which come to carry out kneading combination of this core shell polymer to polyacetal resin are offered.

[0005] The core shell polymer which consists of the alkyl acrylate system rubber-like core section and the methyl methacrylate system vitrified shell section in this invention is obtained by continuous multistage emulsion-polymerization method which the polymer of the phase of under existence of the polymer of a previous phase and the back covers one by one, and the so-called seed emulsion-polymerization method. This seed emulsion-polymerization method is an approach of manufacturing a core shell polymer, by adjusting a seed latex first, obtaining koala tex by the seed polymerization under existence of a seed latex, and subsequently repeating a seed polymerization under existence of koala tex. After adding and carrying out the temperature up of a surfactant and the water to a reactor, this seed latex carries out package addition of the monomer

according to demand characteristics, and is adjusted by performing an emulsion polymerization by subsequently adding a polymerization initiator. As a monomer, methyl methacrylate, ethyl acrylate, etc. are used suitably. The polymerization of the alkyl acrylate system rubber-like core section is performed by carrying out the emulsion polymerization of the alkyl acrylate system monomer under existence of a seed latex. As this alkyl acrylate system monomer, the alkyl acrylate whose carbon numbers of an alkyl group are 2-8 or this alkyl acrylate, and the monomer in which this and copolymerization are possible are used suitably. In this case, it is desirable to use a cross-linking monomer and/or a graft-ized monomer.

[0006] As alkyl acrylate which is 2-8, the carbon number of this alkyl group can mention ethyl acrylate, propylacrylate, butyl acrylate, cyclohexyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, etc., for example. Butyl acrylate is used preferably. As a monomer in which this alkyl acrylate and copolymerization are possible, alkyl methacrylate, such as vinylcyanides, such as aromatic series vinyl, such as styrene, vinyltoluene, and alpha methyl styrene, aromatic series vinylidene, acrylonitrile, and a methacrylonitrile, cyanidation vinylidene, methyl methacrylate, and butyl methacrylate, etc. is mentioned, for example. As this cross-linking monomer, for example Moreover, aromatic series divinyl monomers, such as a divinylbenzene, Ethylene glycol diacrylate, ethylene glycol dimethacrylate, Butylene-glycol diacrylate, hexanediol diacrylate, Hexanedioldimethacrylate, oligo ethylene glycol diacrylate, Oligo ethylene glycol dimethacrylate, trimethylol propane diacrylate, Alkane polyol polyacrylate or alkane polyol polymethacrylates, such as trimethylol propane dimethacrylate, trimethylolpropane triacrylate, and trimethylolpropanetrimethacrylate, etc. can be mentioned. Butylene-glycol diacrylate and hexanediol diacrylate are used preferably.

[0007] As this graft-ized monomer, unsaturated-carboxylic-acid allyl ester, such as allyl compound acrylate, allyl compound methacrylate, diallyl maleate, diallyl fumarate, and diaryl itaconate, etc. can be mentioned, for example. Allyl compound methacrylate is used preferably. Such a cross-linking monomer and a graft-ized monomer are preferably used in about 0.1 - 1% of the weight of the range 0.05 - 2 % of the weight of abbreviation of the total amount of monomers of koala tex, respectively. Glass transition temperature is desirable and the core section polymer obtained is a polymer of the shape of rubber -30 degrees C or less. When glass transition temperature exceeds -30 degrees C, the shock resistance of the mold goods obtained by polyacetal resin by carrying out a melting blend may be unable to be improved. As for the weight ratio of koala tex, it is desirable that it is in 40 - 70% of the weight of the range to the whole core shell polymer. Although shock resistance improves when the shock resistance of the mold goods obtained by polyacetal resin by carrying out a melting blend when not filling to 40% of the weight falls and 70 % of the weight is exceeded, a bending elastic modulus may fall. Subsequently, the polymerization of the methyl methacrylate system vitrified shell section to perform is performed by carrying out the emulsion polymerization of the methyl methacrylate system monomer under existence of koala tex. As this methyl methacrylate system monomer, methyl methacrylate or this methyl methacrylate, and the monomer in which this and copolymerization are possible are used suitably.

[0008] As a monomer in which this methyl methacrylate and copolymerization are possible, vinyl polymerization nature monomers, such as vinylcyanides, such as aromatic series vinyl, such as alkyl methacrylate, such as alkyl acrylate, such as ethyl acrylate and butyl acrylate, ethyl methacrylate, and butyl methacrylate, styrene, and alpha methyl styrene, aromatic series vinylidene, acrylonitrile, and a methacrylonitrile, and cyanidation vinylidene, can be mentioned, for example. Ethyl acrylate, styrene, or acrylonitrile is used preferably. In addition to the above-mentioned monomer, also in the polymerization of the shell section, the core shell polymer which is good also as for **** for small quantity, carries out a cross-linking monomer in this way as a copolymerization monomer, and can give still higher shock resistance to thermoplastics may be able to be obtained if needed. in this case, the total amount of monomers in which the same thing as what was used in the polymerization for formation of a core as a cross-linking monomer can be used, and such a cross-linking monomer is usually used for the polymerization of the shell section — it is preferably used in 0.1 - 1% of the weight of the range 0.01 to 2% of the weight. Glass transition temperature is desirable and the shell section polymer obtained is a vitrified polymer 60 degrees C or more. When glass transition temperature does not fulfill 60 degrees C, the workability at the time of the melting blend to polyacetal resin may worsen.

[0009] In manufacture of the core shell polymer by this invention, organic peroxide system initiators, such as azo system polymerization initiators, such as - azobis (2-amidinopropane) dihydrochloride, and azobisisobutyronitril, 2, and 2 '2, 2'-azobis (2-(2-imidazoline-2-IRU) propane) and methyl propane isobutyric-acid dimethyl, a cumene hydroperoxide, and diisopropylbenzene hydroperoxide, can be mentioned as a polymerization initiator used for the above-mentioned emulsion polymerization of various monomers. Moreover,

as a surface active agent used for a polymerization, the Nonion nature surface active agents currently generally used widely, such as block polymer molds, such as sorbitan ester molds, such as ester molds, such as ether molds, such as the polyoxyethylene nonylphenyl ether, polyoxyethylene stearylether, and the polyoxyethylene lauryl ether, and polyoxyethylene monostearate, and polyoxyethylene sorbitan monolaurate, and a polyoxyethylene polyoxypropylene block copolymer, are used suitably. In this invention, the addition of a surfactant is suitably chosen by the particle stabilization capacity of a surfactant. Moreover, when a persulfate system initiator and the surfactant containing sulfate ion are used, this initiator and surfactant which remained in the core shell polymer may have bad effect on the thermal stability of a polyacetal resin constituent.

[0010] The polymerization of the shell section carries out continuation dropping of the monomer emulsified liquid or the monomer solution which fully emulsified the mixed liquor of deionized water the above-mentioned monomer, a surfactant, and if needed at an addition rate quite quicker than the time of the polymerization of the usual shell section. A monomer measures the rate converted into the polymer, i.e., an invert ratio, at the time of addition termination of this monomer emulsified liquid. When an invert ratio is 80% or less, it is 70% or less preferably and it is 60% or less more preferably, the lusterless appearance the mold goods of the polyacetal resin constituent containing the obtained core shell polymer do not have [appearance] a pit crater in a front face is acquired. Here, the invert ratio to the polymer at the time of monomer addition termination of the shell section is called for as follows. first A degree type (1) is followed. It asks for the invert ratio of the core section. [Equation 1]

$$\text{コア部の転化率 (\%)} = \frac{\text{コアラテックスの仕込み総量} \times \text{コアラテックスの総固型分量割合} / 100 - \text{コアポリマー以外の総固型分量}}{\text{コアモノマーの仕込み総量}} \times 100 \quad (1)$$

ここで、コアラテックスの総固型分量割合は次式(2)による。

$$\text{コアラテックスの総固型分量割合 (\%)} = \frac{\text{サンプリングコアラテックスの乾燥重量}}{\text{サンプリングコアラテックス量}} \times 100 \quad (2)$$

次に式(1)で求めたコア部の転化率(%)を用いて次式(3)によりシェル部のモノマー添加終了時のポリマー転化率を求める。

$$\text{転化率 (\%)} = \frac{\text{コアシェルラテックスの仕込み総量} \times \text{コアシェルラテックスの総固形分量割合} / 100 - \text{コアポリマー以外の総固形分量} - \text{コアモノマーの仕込み量} \times \text{コア部の転化率} / 100}{\text{シェルモノマーの仕込み量}} \times 100 \quad (3)$$

ここでコアシェルラテックスの総固形分量割合は次式(4)による。

$$\text{コアシェルラテックスの総固形分量割合 (\%)} = \frac{\text{サンプリングコアシェルラテックスの乾燥重量}}{\text{サンプリングコアラテックス量}} \times 100 \quad (4)$$

In a seed emulsion-polymerization method, a residual monomer is lessened as much as possible, and an invert ratio usually carries out with 90% or more of high invert ratio in many cases so that particle diameter as predicted may be obtained. However, in the core shell polymer which consisted of presentations by this invention, even if it does not fill an invert ratio to 90%, the particle diameter as calculated value can be obtained performing emulsification of a surfactant and a monomer enough, or by making a solution with uniform monomer and surfactant form. In addition, in this invention, it is desirable for an invert ratio to be 20% or more. If it does not fill to 20% polymerization stability may worsen. thus, the centrifugal hydroextraction after the core shell polymeric latex obtained carrying out freeze thawing of this or separating a polymer in a salting-out — it can dry and can take out as a grain, the shape of a flake, and fine particles. The spray drying by the spray dryer is also a suitable approach to take out a core shell polymer from a latex. Thus, the taken-out core shell polymer may be further fabricated in an extruder or a pelletizer to a pellet type if needed. Moreover, it can be alike as it is and melting mixing can be carried out as a flattening and an impact-proof agent at thermoplastics.

[0011] The polyacetal resin used in this invention is the high molecular compound which makes an oxy-

methylene group ($-\text{CH}_2\text{O}-$) a main configuration unit, the copolymer which carries out little content of other configuration units in addition to a polyoxymethylene homopolymer, a polyoxymethylene copolymer, and an oxymethylene group, a terpolymer, and a block copolymer may be good anyway, and a molecule may have not only a line but branching and the structure of cross linkage. Moreover, there is especially no limit also in the polymerization degree etc. the addition to the polyacetal resin 100 weight section of the core shell polymer of this invention — 1 — 20 weight section — it is 2 — 10 weight section preferably. If the lusterless effectiveness of the mold goods which will be obtained if the addition of a core shell polymer does not fulfill 1 weight section may not be demonstrated enough and 20 weight sections are exceeded, although shock resistance improves, rigidity and thermal resistance may fall. It is desirable for the constituent of this invention to add various well-known stabilizers, and to raise thermal stability further, and it is desirable one kind or to use an antioxidant and a nitrogen content compound well-known for this purpose, alkali, or an alkaline-earth-metal compound for two or more kinds, doubling. Furthermore, a flameproofing agent, a release agent, a weatherproof grant agent, an antistatic agent, a thermal stabilization agent, a coloring agent, a reinforcing agent, a surfactant, an inorganic bulking agent, lubricant, etc. may be added.

[0012] It unfolds to a primary particle at the time of melting kneading of polyacetal resin, and does not distribute, but the core shell polymer of this invention is unfolded by the about 0.5–2.0-micrometer aggregated particle, and is distributed. This reason is considered with since it becomes the conditions which it is easy to get loose by the aggregated particle with a size of about 0.5–2.0 micrometers, and the aggregated particle of that size is slippery, that is, are easy to produce a flow in the conditions (temperature, shear rate) of the usual melting blend of a core shell polymer and polyacetal resin. Therefore, also in the front face of mold goods, there is micro irregularity of about 0.5–2.0 micrometers, surface gloss decreases because this irregularity reflects light irregularly, and a lusterless appearance is presented. Furthermore, since it is distributing to homogeneity within the limits of 0.5–2.0 micrometers, the each second particle currently distributed can obtain the mold goods which do not have a pit crater in a front face.

[0013]

[Example] Although an example is given to below and this invention is explained to it, this invention is not limited to these examples at all. In addition, in the following examples and examples of a comparison, all the "sections" shows the weight section. Moreover, the abbreviation used into an example and the example of a comparison is as follows.

Monomer Butyl acrylate BA 2-ethylhexyl acrylate 2EHA(s) Styrene St Methyl methacrylate MMA Ethyl acrylate EA Methacrylamide MAM 1, 4-butylene-glycol diacrylate BGA Allyl compound methacrylate ALMA Hydroxyethyl methacrylate HEMA Nonion nature surface active agent Polyoxyethylene nonylphenyl ether Emulgen 950 by Kao Corp. E950 Emulgen 985 by Kao Corp. E985, others Deionized water DIW Azo system polymerization initiator 2 and 2'-azobis (2-(2-imidazoline-2-IRU) propane)

(Wako Pure Chem make VA-061) VA-061 2 and 2'-azobis (2-amidinopropane) dihydrochloride (Wako Pure Chem make V-50) V-50 [0014] Example 1 (manufacture of the core shell polymer A)

It is DIW in the polymerization container of 10l. capacity with a reflux condenser. The temperature up was carried out to 70 degrees C, having prepared 1500g and 75.0g of 10%E950 water solutions, and agitating under a nitrogen air current. EA75.0g was added to this, after applying for 10 minutes and making it distribute, 6.0g of 10%V50 water solutions was added, it agitated for 1 hour, and the seed latex was prepared. Then, the temperature up of this seed latex is carried out to 75 degrees C, and it is VA-061 to this. 1.38g was added, continuation feed of the monomer emulsified liquid for formation of the further following core was carried out over 200 minutes, and the seed polymerization was performed.

Monomer emulsified liquid 2EHA for formation of a core 922.7gBA 247.4gALMA 2.5gBGA 2.5g10%E950 750.0gDIW Perform it above 3750.0 g. After monomer emulsified liquid feed and after carrying out the temperature up to 90 degrees C and riping for 1 hour, this was cooled at 70 degrees C and the polymerization for formation of shell was performed. Namely, VA-061 1.25g was added, continuation feed of the following monomer emulsified liquid was carried out over 40 minutes, and the seed polymerization for formation of shell was performed.

Monomer emulsified liquid MMA for formation of shell 1056.3gEA 125gSt 62.5gMAM 6.3g10% E985 250gDIW 500g of invert ratios was measured for this monomer emulsified liquid after feed. The invert ratio was 58%. Next, after carrying out the temperature up to 75 degrees C and riping for 1 hour, it cooled, and filtered at the stainless steel wire gauze of 300 meshes, and core shell polymeric latex was obtained. After freezing this latex at -30 degrees C and carrying out dehydration washing with a centrifuge, ventilation desiccation was carried out at 60

degrees C one whole day and night, and the core shell polymer A was obtained. [0015] The core shell polymers B and C of the presentation shown in examples 2 and 3 [Table 1] were obtained with the same procedure as an example 1.

Example 4 (manufacture of a polyacetal resin constituent (1))

Polyplastics make Core shell polymer A which manufactured polyacetal resin Duracon M90-31 in the 90 sections and the example 1 Melting mixing of the ten sections was carried out using twin screw extruder PCM-30 by Ikegai Corp. at the cylinder temperature of 220 degrees C, and the die head temperature of 225 degrees C, and the pellet of a polyacetal resin constituent (1) was obtained. The pellet of a polyacetal resin constituent (2) and (3) was obtained by the same actuation as an example 4 using the core shell polymers B and C shown in an example 5 and six examples 2 and 3.

[0016] Example 1 of a comparison (manufacture of the core shell polymer D)

It is DIW in the polymerization container of 10l. capacity with a reflux condenser. 2100g, 10%E950 The temperature up was carried out to 70 degrees C, having taught 78.5g and agitating under a nitrogen air current. EA105g was added to this, after applying for 10 minutes and making it distribute, 10%V 508.3g was added, it agitated for 1 hour, and the seed latex was prepared. Then, the temperature up of this seed latex is carried out to 70 degrees C, and it is V50 10% to this. 46.7g was added, continuation feed of the monomer emulsified liquid for formation of the further following core was carried out over 240 minutes, and the seed polymerization was performed.

Monomer mixture BA for formation of a core 2094.1gMMA 234.5gBGA 4.7gALMA 11.7g10%E950 466.7gDIW Perform it above 1641.0 g. After having carried out the temperature up to 90 degrees C after performing a seed polymerization, and riping for 1 hour, this was cooled at 70 degrees C and the polymerization for formation of shell was performed. Namely, 10%V50 21g was added, the following carried out continuation feed over monomer emulsified liquid 180 minutes, and the seed polymerization for formation of shell was performed.

Monomer emulsified liquid MMA for formation of shell 807.9gHEMA 135.0gEA 105.0gBGA 2.1g10%E950 26.3gDIW The invert ratio was measured after the seed polymerization for formation of this shell 1650.0 g. The invert ratio was 91% Next, after carrying out the temperature up to 90 degrees C and riping for 1 hour, it cooled, and filtered at the stainless steel wire gauze of 300 meshes, and core shell polymeric latex was obtained. After freezing this latex at -30 degrees C and carrying out dehydration washing with a centrifuge, ventilation desiccation was carried out at 60 degrees C one whole day and night, and the core shell polymer D was obtained.

[0017] The core shell polymers E and F of the presentation shown in the examples 2 and 3 of a comparison [Table 1] were obtained with the same procedure as an example 1.

Examples 4-6 of a comparison (polyacetal resin (4) manufacture of - (6))

The pellet of polyacetal resin constituent (4) - (6) was obtained using core shell polymer D-F shown in the examples 1-3 of a comparison according to the example 4.

[0018] Product made of Nissei Resin after drying surface glossiness measurement of a resin constituent, physical-properties trial resin constituent (1) - (6), and polyacetal resin (Duracon M90-31) at 120 degrees C for 2 hours Using injection molding opportunity TS-100, 210 degrees C was fabricated for a cylinder temperature and nozzle temperature, and the 50mmx50mmx2mm plate was fabricated for the die temperature at 60 degrees C, respectively. The obtained mold goods are based on JISK7105, and it is the Nippon Denshoku Co., Ltd. make. Using the gloss meter sigma 80, moreover it measured surface 60-degree glossiness of -60 ", based on JISK7110, flexural strength and a bending elastic modulus were measured based on Izod impact value and JISK7203. A result is shown in [Table 2].

[0019]

[Table 1]

コアシェルポリマー

| | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| コアシェルポリマー | A | B | C | D | E | F |
| コア/シェル比 | 50/50 | 70/30 | 70/30 | 70/30 | 70/30 | 50/50 |
| コア組成 | | | | | | |
| (シード EA) | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 3.0 | 5.0 | 5.0 |
| 2EHA | 74.6 | 74.6 | — | — | — | 74.6 |
| BA | 20.0 | 20.0 | 84.6 | 89.3 | 94.8 | 20.0 |
| MMA | — | — | 10.0 | 10.0 | — | — |
| ALMA | 0.2 | 0.2 | 0.05 | 0.5 | — | 0.2 |
| BGA | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| シェル組成 | | | | | | |
| MMA | 84.5 | ← | 84.0 | 76.94 | 84.5 | 84.5 |
| EA | 10.0 | ← | ← | 10.00 | 10.0 | 10.0 |
| St | 5.0 | ← | ← | — | 5.0 | 5.0 |
| MAM | 0.5 | ← | ← | — | 0.5 | 0.5 |
| HEMA | — | — | — | 12.86 | — | — |
| BGA | — | — | 0.5 | 0.20 | — | — |
| 転化率(%) | 58 | 74 | 68 | 91 | 72 | 88 |
| 備考 | | ① | ② | ③ | ④ | ⑤ |

** a core / shell ratio 70/30 and core ratio size **ALMA — few (graft agent) Continuation feed of the technical—ALMA-less (graft agent) ** shell section monomer emulsified liquid indicated by ** JP,5-271361,A with shell BGA (bridge formation) is carried out over 180 minutes, and, as a result, the invert ratio after feed is as high as 88% [0020]

[Table 2]

ポリアセタール樹脂組成物の物性

| | 実施例 | | | 比較例 | | | ポリアセタール樹脂 |
|------------------------------|----------------|------|------|-----------------------------------|------|------|----------------|
| | 4 | 5 | 6 | 4 | 5 | 6 | |
| 樹脂組成物 | (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | (6) | — |
| コアシェルポリマー | A | B | C | D | E | F | — |
| 光沢度 (%) | 7.4 | 7.7 | 8.1 | 6.3 | 8.8 | 7.8 | 76.3 |
| 表面状態 | おぼろしく滑らかな艶消し外観 | ← | ← | ~0.1mm位の おぼろげな凹凸に覆われる 艶消し外観 | ← | ← | 鏡面のような 光沢外観 |
| 曲げ強度(MPa) | 66.0 | 63.2 | 63.8 | 64.3 | 63.2 | 65.8 | 71.6 |
| 曲げ弾性率(GPa) | 1.93 | 1.78 | 1.82 | 1.80 | 1.77 | 1.95 | 2.05 |
| アイソット衝撃能(KJ/m ²) | 8.2 | 8.4 | 7.6 | 6.6 | 8.8 | 8.0 | 5.1 |
| 備考 | ① | ② | ③ | ④ | ⑤ | ⑥ | |

** The core / shell ratio by this invention Physical properties using 50/50 of the core shell polymers A. There

is also no pit crater, with the increment in the description ** core /shell ratios 70/30 of a smooth lusterless appearance, and a core ratio, flexural strength and an elastic modulus fall a little, and also go up glossiness compared with an example 4, and Izod impact value improves.

** Reduce a graft dose by the core /shell ratios 70/30, glossiness goes up by putting bridge formation into shell further, and a bending property increases from an example 5 a little.

** Although the result depended on the core shell polymer D by JP,5-271361,A is outstanding with 6.3% and good, the pit crater in a -0.1mm infinite number is a problem.

** In the core shell polymer E which does not contain a graft agent, the -0.1mm pit crater of what has good Izod impact value is checked considerably.

** In the core shell polymer F with a high invert ratio, physical properties are almost the same as an example 4. Although it is inferior in respect of glossiness a little, the pit crater which is -0.1mm can check considerably, and a surface state is bad.

[0021]
[Effect of the Invention] The mold goods which come to fabricate the constituent which makes polyacetal resin come to carry out kneading combination of the core shell polymer of this invention do so the effectiveness of giving the lusterless appearance which holds the mechanical property which was able to balance polyacetal resin original, and is excellent in thermal stability, and does not have a pit crater on the surface of mold goods. Therefore, the polyacetal resin constituent of this invention can be suitably used in fields, such as an automobile interior part, an optical instrument, and an electric machine.

[Translation done.]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-70255

(43) 公開日 平成7年(1995)3月14日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|--------|-----|--------|
| C 0 8 F 265/06 | MQM | | | |
| C 0 8 L 51/00 | L K S | | | |
| 59/00 | L M P | | | |

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 8 頁)

| | | | |
|--------------|----------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平6-155637 | (71) 出願人 | 000002934 武田薬品工業株式会社 大阪府大阪市中央区道修町四丁目1番1号 |
| (22) 出願日 | 平成6年(1994)7月7日 | (72) 発明者 | 佐々木 一郎 大阪府吹田市津雲台5丁目18番D73-205号 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願平5-170697 | (72) 発明者 | 寺岡 孝雄 兵庫県明石市大久保町西脇514番地の9 |
| (32) 優先日 | 平5(1993)7月9日 | (72) 発明者 | 大島 純治 大阪府豊中市上野東3丁目10番8号 |
| (33) 優先権主張国 | 日本 (J P) | (74) 代理人 | 弁理士 岩田 弘 (外6名) |
| (31) 優先権主張番号 | 特願平5-170715 | | |
| (32) 優先日 | 平5(1993)7月9日 | | |
| (33) 優先権主張国 | 日本 (J P) | | |

(54) 【発明の名称】 コアシェルポリマー

(57) 【要約】

【目的】 ポリアセタール樹脂の機械的物性、電気的特性等を損なうことなく成形品表面にあばたのない艶消し外観を与える。

【構成】 アルキルアクリレート系ゴム状コア部と、メチルメタクリレート系ガラス状シェル部からなり、シェル部の重合時にモノマー添加終了時のポリマーへの転化率が80%以下であることを特徴とするコアシェルポリマー及び該コアシェルポリマーをポリアセタール樹脂に混練配合してなるポリアセタール樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】アルキルアクリレート系ゴム状コア部と、メチルメタクリレート系ガラス状シェル部からなり、シェル部の重合時にモノマー添加終了時のポリマーへの転化率が80%以下であることを特徴とするコアシェルポリマー。

【請求項2】アルキルアクリレート系ゴム状コア部が、アルキル基の炭素数が2～8であるアルキルアクリレートのポリマー、または、該アルキルアクリレート及びこれと共重合可能なモノマーのコポリマーである請求項1記載のコアシェルポリマー。

【請求項3】メチルメタクリレート系ガラス状シェル部が、メチルメタクリレートのポリマー、または、該メチルメタクリレート及びこれと共重合可能なモノマーのコポリマーである請求項1記載のコアシェルポリマー。

【請求項4】コア部に架橋剤とグラフト化剤とを含有する請求項1記載のコアシェルポリマー。

【請求項5】コア部のガラス転移温度が-30℃以下であり、シェル部のガラス転移温度が60℃以上である請求項1記載のコアシェルポリマー。

【請求項6】コア部の重量がコアシェルポリマー全体に対し40～70重量%である請求項1記載のコアシェルポリマー。

【請求項7】アルキルアクリレート系ゴム状コア部と、メチルメタクリレート系ガラス状シェル部とを乳化重合により形成し、シェル部の重合時にモノマー添加終了時のポリマーへの転化率が80%以下であることを特徴とするコアシェルポリマーの製造方法。

【請求項8】アゾ系開始剤およびニオン性界面活性剤を用いる請求項7記載のコアシェルポリマーの製造方法。

【請求項9】請求項1記載のコアシェルポリマーを含むポリアセタール樹脂組成物。

【請求項10】請求項1記載のコアシェルポリマーを1～20重量部含む請求項9記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項11】請求項9記載の樹脂組成物を成形してなるポリアセタール樹脂成形物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は表面あばたがなく、かつ効果的に表面光沢を低下させることのできるコアシェルポリマー、その製造方法、およびそれを混練配合してなるポリアセタール樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリアセタール樹脂は、高弾性率、撓動特性を特徴とする機械的物性、電気的物性、耐薬品性および耐熱性等に優れたエンジニアリングプラスチックとして最近きわめて広汎な分野において使用されている。これらの分野中、例えば自動車の内装部品の用途に

おいては、光の反射による目に対する刺激の抑制、或いは高級感を出すこと等を目的として、光沢の少ない艶消し外観を要求される。しかしながら、ポリアセタール樹脂は他の一般的樹脂材料に比べて表面光沢が良好であるため、特に、種々の樹脂材料を複合した製品においては、他の艶消し材料との調和がとれず、表面外観を重視するものについての使用は制限される場合が多い。このような問題を解決するため、従来よりポリアセタール樹脂に炭酸カルシウムやタルク等を添加する方法が知られており、また、発明者らはシェル部に含酸素極性基を有するコアシェルポリマーをポリアセタール樹脂に添加することによりポリアセタール樹脂成形物の光沢を低減する等の改良を行ってきた（特開平5-271361）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、前者の方法では要求される艶消し効果を得るためには、炭酸カルシウムやタルク等を多量に配合する必要がある、これでは他の機械的物性、特に耐衝撃性が低下する傾向がある。また、後者の方法では、十分な艶消し効果はあるものの、成形品表面に若干のくぼみが散点する（あばたが見られる）という問題点を有している。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らはポリアセタール樹脂がもつ本来の特性を損なうことなく、成形品の表面にあばたのない艶消し外観を与えるポリアセタール樹脂組成物を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至ったものである。すなわち、本発明はアルキルアクリレート系ゴム状コア部とメチルメタクリレート系ガラス状シェル部からなり、シェル部の重合時にモノマー添加終了時のポリマーへの転化率が80%以下であることを特徴とするコアシェルポリマー、その製造方法、及びポリアセタール樹脂に該コアシェルポリマーを混練配合してなる成形品の表面にあばたのない艶消し外観を与えるポリアセタール樹脂組成物を提供するものである。

【0005】本発明におけるアルキルアクリレート系ゴム状コア部とメチルメタクリレート系ガラス状シェル部からなるコアシェルポリマーは、先の段階の重合体の存在下、後の段階の重合体が順次に被覆するような連続した多段乳化重合法、いわゆるシード乳化重合法によって得られる。該シード乳化重合法は、まずシードラテックスを調整し、シードラテックスの存在下、シード重合によりコアラテックスを得、次いでコアラテックスの存在下、シード重合を繰り返すことによって、コアシェルポリマーを製造する方法である。該シードラテックスは、界面活性剤および水を反応器に添加し、昇温した後、要求特性に応じたモノマーを一括添加し、次いで重合開始剤を添加することにより乳化重合を行うことにより調整される。モノマーとしてはメチルメタクリレート、エチ

ルアクリレート等が好適に用いられる。アルキルアクリレート系ゴム状コア部の重合は、シードラテックスの存在下、アルキルアクリレート系モノマーを乳化重合することにより行う。該アルキルアクリレート系モノマーとしては、アルキル基の炭素数が2～8であるアルキルアクリレートまたは該アルキルアクリレート及びこれと共重合可能なモノマーが好適に用いられる。この場合、架橋性モノマー及び/またはグラフト化モノマーを用いることが望ましい。

【0006】該アルキル基の炭素数が2～8であるアルキルアクリレートとしては、例えばエチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等を挙げることができる。ブチルアクリレートが好ましく用いられる。該アルキルアクリレートと共重合可能なモノマーとしては、例えばスチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル、芳香族ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル、シアン化ビニリデン、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート等のアルキルメタクリレート等が挙げられる。また、該架橋性モノマーとしては、例えばジビニルベンゼン等の芳香族ジビニルモノマー、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ブチレングリコールジアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、オリゴエチレングリコールジアクリレート、オリゴエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパンジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等のアルカンポリオールポリアクリレートまたはアルカンポリオールポリメタクリレート等を挙げることができる。ブチレングリコールジアクリレート、ヘキサジオールジアクリレートが好ましく用いられる。

【0007】該グラフト化モノマーとしては、例えばアリルアクリレート、アリルメタクリレート、ジアリルマレエート、ジアリルフマレート、ジアリルイタコネート等の不飽和カルボン酸アリルエステル等を挙げることができる。アリルメタクリレートが好ましく用いられる。このような架橋性モノマー、グラフト化モノマーは、それぞれコアラテックスの全モノマー量の約0.05～2重量%、好ましくは約0.1～1重量%の範囲で用いられる。得られるコア部ポリマーは、ガラス転移温度が好ましくは-30℃以下のゴム状のポリマーである。ガラス転移温度が-30℃を越えるときはポリアセタール樹脂に溶融ブレンドして得られる成形品の耐衝撃性が改善できない場合がある。コアラテックスの重量比は、コアシェルポリマー全体に対し40～70重量%の範囲にあることが望ましい。40重量%に満たないときは、ポリ

アセタール樹脂に溶融ブレンドして得られる成形品の耐衝撃性が低下し、70重量%を越えるときは耐衝撃性は向上するが、曲げ弾性率が低下する場合がある。次で行なうメチルメタクリレート系ガラス状シェル部の重合は、コアラテックスの存在下、メチルメタクリレート系モノマーを乳化重合することにより行う。該メチルメタクリレート系モノマーとしては、メチルメタクリレートまたは、該メチルメタクリレート及びこれと共重合可能なモノマーが好適に用いられる。

【0008】該メチルメタクリレートと共重合可能なモノマーとしては、例えば、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等のアルキルアクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート等のアルキルメタクリレート、スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル、芳香族ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル、シアン化ビニリデン等のビニル重合性モノマーを挙げることができる。エチルアクリレート、スチレン又はアクリロニトリルが好ましく用いられる。シェル部の重合においても、必要に応じて、上記モノマーに加えて、共重合モノマーとして、架橋性モノマーを少量用いてもよく、このようにして熱可塑性樹脂に一層高い耐衝撃性を付与し得るコアシェルポリマーを得ることができる場合がある。この場合、架橋性モノマーとしては、コアの形成のための重合において用いられたものと同じものを用いることができ、また、そのような架橋性モノマーは、通常、シェル部の重合に用いられる全モノマー量の0.01～2重量%、好ましくは0.1～1重量%の範囲で用いられる。得られるシェル部ポリマーは、ガラス転移温度が好ましくは60℃以上のガラス状ポリマーである。ガラス転移温度が60℃に満たないときは、ポリアセタール樹脂への溶融ブレンド時の作業性が悪くなる場合がある。

【0009】本発明によるコアシェルポリマーの製造において、上記した種々のモノマーの乳化重合に用いる重合開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、2,2'-アゾビス(2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン)、メチルプロパンイソ酪酸ジメチル等のアゾ系重合開始剤、クメンハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド等の有機過酸化合物系開始剤を挙げることができる。また、重合に用いる界面活性剤としては、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアシルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテルなどのエーテル型、ポリオキシエチレンモノステアレートなどのエステル型、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレートなどのソルビタンエステル型、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマーなどのブロックポリマー型など広く一般に使用されているノニオン性界面活性剤等が好適に用いられる。本発明において、界面

活性剤の添加量は、界面活性剤の粒子安定化能力によって適宜選択される。また、過硫酸塩系開始剤、硫酸イオンを含有する界面活性剤を用いた場合、コアシェルポリマー中に残留した該開始剤、界面活性剤が、ポリアセタール樹脂組成物の熱安定性に悪い影響を及ぼす場合がある。

【0010】シェル部の重合は、上記モノマー、界面活性剤及び必要に応じて脱イオン水の混合液を十分に乳化したモノマー乳化液あるいはモノマー溶液を、通常のシェル部の重合時よりもかなり速い添加速度で連続滴下す*10

* 該モノマー乳化液の添加終了時にモノマーがポリマーに転化した割合、すなわち転化率を測定する。転化率が80%以下であるとき、好ましくは70%以下であるとき、より好ましくは60%以下であるとき、得られたコアシェルポリマーを含むポリアセタール樹脂組成物の成形品は表面にあばたのない艶消し外観が得られる。ここで、シェル部のモノマー添加終了時のポリマーへの転化率は次のように求められる。まず、次式(1)に従い、コア部の転化率を求める

$$\text{コア部の転化率(\%)} = \frac{\text{コアラテックスの仕込み総量} \times \text{コアラテックスの総固型分量割合} / 100 - \text{コアポリマー以外の総固型分量}}{\text{コアモノマーの仕込み総量}} \times 100 \quad (1)$$

ここで、コアラテックスの総固型分量割合は次式(2)による。

$$\text{コアラテックスの総固型分量割合(\%)} = \frac{\text{サンプリングコアラテックスの乾燥重量}}{\text{サンプリングコアラテックス量}} \times 100 \quad (2)$$

次に式(1)で求めたコア部の転化率(%)を用いて次式(3)によりシェル部のモノマー添加終了時のポリマー転化率を求める。

$$\text{転化率(\%)} = \frac{\text{コアシェルラテックスの仕込み総量} \times \text{コアシェルラテックスの総固型分量割合} / 100 - \text{コアポリマー以外の総固型分量} - \text{コア部の仕込み量} \times \text{コア部の転化率} / 100}{\text{シェルモノマーの仕込み量}} \times 100 \quad (3)$$

ここでコアシェルラテックスの総固型分量割合は次式(4)による。

$$\text{コアシェルラテックスの総固型分量割合(\%)} = \frac{\text{サンプリングコアシェルラテックスの乾燥重量}}{\text{サンプリングコアラテックス量}} \times 100 \quad (4)$$

シード乳化重合法においては、通常、残留モノマーを極力少なくして、計算通りの粒子径が得られるよう転化率が90%以上の高い転化率で実施することが多い。しかし、本発明による組成で構成されたコアシェルポリマーでは、転化率が90%に満たなくても、界面活性剤及びモノマーの乳化を十分行なうこと、あるいは、モノマーと界面活性剤が均一な溶液を形成させることにより、計算値通りの粒子径を得ることができる。なお、本発明においては、転化率が20%以上であることが望ましい。20%に満たないと重合安定性が悪くなる場合がある。このようにして得られるコアシェルポリマーラテックスは、これを凍結融解し、又は塩析にてポリマーを分離した後、遠心脱水、乾燥して粒状、フレーク状又は粉体として取り出すことができる。スプレー・ドライヤーによる噴霧乾燥も、ラテックスからコアシェルポリマーを取り出すのに好適な方法である。このようにして取り出されたコアシェルポリマーは、更に、必要に応じて押出機やペレタイザーにてペレット状に成形してもよい。また、そのままにて、艶消し剤、耐衝撃剤として熱可塑性

樹脂に熔融混合することができる。

【0011】本発明において用いられるポリアセタール樹脂はオキシメチレン基(-CH₂O-)を主たる構成単位とする高分子化合物で、ポリオキシメチレンホモポリマー、ポリオキシメチレンコポリマー、オキシメチレン基以外に他の構成単位を少量含有するコポリマー、ターポリマー、ブロックコポリマーのいずれにしてもよく、また、分子が線状のみならず分岐、架橋構造を有するものであってもよい。またその重合度等においても特に制限はない。本発明のコアシェルポリマーのポリアセタール樹脂100重量部に対する添加量は1~20重量部、好ましくは2~10重量部である。コアシェルポリマーの添加量が1重量部に満たないと得られる成形品の艶消し効果が十分発揮されない場合があり、また20重量部を越えると耐衝撃性は向上するものの剛性、耐熱性が低下する場合がある。本発明の組成物は公知の各種安定剤を添加し、熱安定性をさらに向上させることが望ましく、この目的のために公知の酸化防止剤や窒素含有化合物、アルカリまたはアルカリ土類金属化合物を1種類

又は2種類以上合わせて使用することが望ましい。更に、難燃化剤、離型剤、耐候性付与剤、帯電防止剤、耐熱性付与剤、着色剤、補強剤、界面活性剤、無機充填剤、滑剤等を添加してもよい。

【0012】本発明のコアシェルポリマーは、ポリアセタール樹脂の熔融混練時において、一次粒子までほぐされて分散するのではなく、0.5～2.0 μ m程度の二次粒子にほぐされて分散している。この理由は、コアシェルポリマーとポリアセタール樹脂の通常の熔融ブレンドの条件（温度、せん断速度）においては、0.5～2.0 μ m程度のサイズの二次粒子でほぐれやすく、そのサイズの二次粒子がすべり、つまり流動を生じやすい条件となるからと考えられる。そのため成形品の表面に*

モノマー

| | |
|-----------------------|------|
| ブチルアクリレート | BA |
| 2-エチルヘキシルアクリレート | 2EHA |
| スチレン | St |
| メチルメタクリレート | MMA |
| エチルアクリレート | EA |
| メタクリルアミド | MAM |
| 1,4-ブチレンジグリコールジアクリレート | BGA |
| アリルメタクリレート | ALMA |
| ヒドロキシエチルメタアクリレート | HEMA |

ノニオン性界面活性剤

| | |
|----------------------|------|
| ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル | |
| 花王（株）製エマルゲン950 | E950 |
| 花王（株）製エマルゲン985 | E985 |

その他

| | |
|---|--------|
| 脱イオン水 | DIW |
| アゾ系重合開始剤 | |
| 2,2'-アゾビス（2-（2-イミダゾリン-2-イル）プロパン）（和光純薬（株）製 VA-061） | VA-061 |
| 2,2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩（和光純薬（株）製 V-50） | V-50 |

【0014】実施例1（コアシェルポリマーAの製造）
還流冷却器付きの10リットル容量の重合容器内にDIW 1500g、10%E950水溶液75.0gを仕込み、窒素気流下に攪拌しながら、70℃に昇温した。これにEA75.0gを加え、10分間かけて分散させた後、10%V50水溶液6.0gを添加し、1時間攪拌して、シードラテックスを調製した。引き続いて、このシードラテックスを75℃に昇温し、これにVA-061 1.38gを加え、更に、下記のコアの形成のためのモノマー乳化液を200分かけて連続フィードし、シード重合を行なった。

コアの形成のためのモノマー乳化液

| | |
|------|--------|
| 2EHA | 922.7g |
| BA | 247.4g |
| ALMA | 2.5g |
| BGA | 2.5g |

*においても0.5～2.0 μ m程度のミクロな凹凸があり、この凹凸が光を乱反射することで表面光沢が低減して、艶消し外観を呈するものである。さらに、分散している各二次粒子は0.5～2.0 μ mの範囲内で均一に分散しているため、表面にあばたのない成形品を得ることができる。

【0013】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。尚、以下の実施例及び比較例において「部」はすべて重量部を示す。また、実施例及び比較例中において用いる略語は下記のとおりである。

| | |
|---------|---------|
| 10%E950 | 750.0g |
| DIW | 3750.0g |

上記のようにしてモノマー乳化液フィード後、90℃に昇温し、1時間熟成した後、これを70℃に冷却し、シェルの形成のための重合を行なった。即ち、VA-061 1.25gを添加し、下記のモノマー乳化液を40分かけて連続フィードし、シェルの形成のためのシード重合を行なった。

シェルの形成のためのモノマー乳化液

| | |
|---------|---------|
| MMA | 1056.3g |
| EA | 125g |
| St | 62.5g |
| MAM | 6.3g |
| 10%E985 | 250g |
| DIW | 500g |

このモノマー乳化液をフィード後、転化率を測定した。

転化率は58%であった。次に、75℃に昇温し、1時間熟成した後、冷却し、300メッシュのステンレス金網で濾過し、コアシェルポリマーラテックスを得た。このラテックスを-30℃にて凍結させ、遠心機で脱水洗浄した後、60℃にて一昼夜送風乾燥して、コアシェルポリマーAを得た。

【0015】実施例2, 3

〔表1〕に示す組成のコアシェルポリマーB, Cを実施例1と同様の手順により得た。

実施例4 (ポリアセタール樹脂組成物(1)の製造) 10
ポリブラスチック(株)製ポリアセタール樹脂ジュラコンM90-31を90部と実施例1で製造したコアシェルポリマーA 10部を池貝鉄工(株)製の二軸押出機PCM-30を用いて、シリンダー温度220℃、ダイヘッド温度225℃で熔融混合して、ポリアセタール樹脂組成物(1)のペレットを得た。

実施例5, 6

実施例2, 3に示したコアシェルポリマーB, Cを用いて実施例4と同じ操作によりポリアセタール樹脂組成物(2), (3)のペレットを得た。

【0016】比較例1 (コアシェルポリマーDの製造)

還流冷却器付きの10リットル容量の重合容器内にDIW 2100g、10%E950 78.5gを仕込み、窒素気流下に攪拌しながら、70℃に昇温した。これにEA 105gを加え、10分間かけて分散させた後、10%V508.3gを添加し、1時間攪拌して、シードラテックスを調製した。引き続いて、このシードラテックスを70℃に昇温し、これに10%V50 46.7gを加え、更に、下記のコアの形成のためのモノマー乳化液を240分かけて連続フィードし、シード重合を行なった。

コアの形成のためのモノマー混合物

| | |
|---------|---------|
| BA | 2094.1g |
| MMA | 234.5g |
| BGA | 4.7g |
| ALMA | 11.7g |
| 10%E950 | 466.7g |
| DIW | 1641.0g |

上記のようにしてシード重合を行なった後、90℃に昇温し、1時間熟成した後、これを70℃に冷却し、シェ

ルの形成のための重合を行なった。即ち、10%V50 21gを添加し、下記のモノマー乳化液180分かけて連続フィードし、シェルの形成のためのシード重合を行なった。

シェルの形成のためのモノマー乳化液

| | |
|---------|---------|
| MMA | 807.9g |
| HEMA | 135.0g |
| EA | 105.0g |
| BGA | 2.1g |
| 10%E950 | 26.3g |
| DIW | 1650.0g |

このシェルの形成のためのシード重合の後、転化率を測定した。転化率は91%であった。次に90℃に昇温し、1時間熟成した後、冷却し、300メッシュのステンレス金網で濾過し、コアシェルポリマーラテックスを得た。このラテックスを-30℃にて凍結させ、遠心機で脱水洗浄した後、60℃にて一昼夜送風乾燥して、コアシェルポリマーDを得た。

【0017】比較例2, 3

20 〔表1〕に示す組成のコアシェルポリマーE, Fを実施例1と同様の手順により得た。

比較例4~6 (ポリアセタール樹脂(4)~(6)の製造)

実施例4に従い比較例1~3に示したコアシェルポリマーD~Fを用いてポリアセタール樹脂組成物(4)~(6)のペレットを得た。

【0018】樹脂組成物の表面光沢度測定及び物性試験
樹脂組成物(1)~(6)及びポリアセタール樹脂(ジュラコンM90-31)を120℃で2時間乾燥させた後、日精樹脂(株)製射出成型機TS-100を用いて、シリンダー温度、ノズル温度をそれぞれ210℃、金型温度を60℃にて、50mm×50mm×2mmの平板を成形した。得られた成形品をJISK7105に準拠し、日本電色(株)製グロスメーターΣ80を用いて60°-60°の表面光沢度を測定した、また、JISK7110に準拠しアイゾット衝撃値及びJISK7203に準拠し曲げ強度、曲げ弾性率を測定した。結果を〔表2〕に示す。

【0019】

〔表1〕

コアシェルポリマー

| | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| コアシェルポリマー | A | B | C | D | E | F |
| コア/シェル比 | 50/50 | 70/30 | 70/30 | 70/30 | 70/30 | 50/50 |
| コア組成 | | | | | | |
| (シード EA) | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 3.0 | 5.0 | 5.0 |
| 2EHA | 74.6 | 74.6 | — | — | — | 74.6 |
| BA | 20.0 | 20.0 | 84.6 | 89.3 | 94.8 | 20.0 |
| MMA | — | — | 10.0 | 10.0 | — | — |
| ALMA | 0.2 | 0.2 | 0.05 | 0.5 | — | 0.2 |
| BGA | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| シェル組成 | | | | | | |
| MMA | 84.5 | ← | 84.0 | 76.94 | 84.5 | 84.5 |
| EA | 10.0 | ← | ← | 10.00 | 10.0 | 10.0 |
| St | 5.0 | ← | ← | — | 5.0 | 5.0 |
| MAM | 0.5 | ← | ← | — | 0.5 | 0.5 |
| HEMA | — | — | — | 12.86 | — | — |
| BGA | — | — | 0.5 | 0.20 | — | — |
| 転化率(%) | 58 | 74 | 68 | 91 | 72 | 88 |
| 備 考 | | ① | ② | ③ | ④ | ⑤ |

①コア/シェル比 70/30とコア比率大

②ALMA (グラフト剤) 少ない シェルBGA (架橋) 有り

③特開平5-271361に開示された技術

④ALMA (グラフト剤) なし

* ⑤シェル部モノマー乳化液を180分かけて連続フィード

し、その結果フィード後の転化率が88%と高い

30 【0020】

* 【表2】

ポリアセタール樹脂組成物の物性

| | 実 施 例 | | | 比 較 例 | | | ポリアセタール 樹脂 |
|-----------------------------|---------------------|------|------|---------------------------------|------|------|----------------|
| | 4 | 5 | 6 | 4 | 5 | 6 | |
| 樹脂組成物 | (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | (6) | — |
| コアシェルポリマー | A | B | C | D | E | F | — |
| 光沢度 (%) | 7.4 | 7.7 | 8.1 | 6.3 | 8.8 | 7.8 | 76.3 |
| 表面状態 | おぼたもなく滑らかな 艶消し外観 | ← | ← | ~0.1mm位の おぼたが縦に連続でも 艶消し外観 | ← | ← | 鏡面のような 光沢外観 |
| 耐打強度(MPa) | 66.0 | 63.2 | 63.8 | 64.3 | 63.2 | 65.8 | 71.6 |
| 耐打衝撃性(GPa) | 1.93 | 1.78 | 1.82 | 1.80 | 1.77 | 1.95 | 2.05 |
| 140℃耐熱性(KJ/m ²) | 8.2 | 8.4 | 7.6 | 6.6 | 8.8 | 8.0 | 5.1 |
| 備 考 | ① | ② | ③ | ④ | ⑤ | ⑥ | |

①本発明によるコア/シェル比 50/50のコアシェルポリマーAを用いた物性。おぼたもなく滑らかな艶消し外

観の特徴

50 ②コア/シェル比70/30とコア比率の増加に伴い実施例

4に比べて、曲げ強度、弾性率が若干低下し光沢度も上がりアイゾット衝撃値は向上する。

③コア/シェル比70/30にてグラフト剤量を低下させ、シェルに架橋を入れることで、光沢度がさらに上がり曲げ特性は、実施例5より若干増加する。

④特開平5-271361によるコアシェルポリマーDによる結果は、光沢度は6.3%とず抜けて良好であるが、～0.1mmの無数にあるあばたが問題である。

⑤グラフト剤を含まないコアシェルポリマーEではアイゾット衝撃値は良好なもの～0.1mmのあばたがかなり確認される。

⑥転化率の高いコアシェルポリマーFでは物性は実施例

4とほぼ同じ。若干光沢度の面で劣るが～0.1mmのあばたがかなり確認でき表面状態は悪い。

【0021】

【発明の効果】本発明のコアシェルポリマーをポリアセタール樹脂に混練配合させてなる組成物を成形してなる成形品は、ポリアセタール樹脂本来のバランスのとれた機械的特性を保持し、熱的安定性に優れ、且つ、成形品の表面にあばたのない艶消し外観を与えるという効果を奏する。従って、本発明のポリアセタール樹脂組成物は、自動車内装部品、光学器械、電気器械等の分野で好適に使用し得る。